



TITLE:

Synthesis of Endohedral Fullerenes and
Dynamic Behavior of Encapsulated Water
Molecules(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Hashikawa, Yoshifumi

CITATION:

Hashikawa, Yoshifumi. Synthesis of Endohedral Fullerenes and Dynamic Behavior of Encapsulated Water Molecules. 京都大学, 2019, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2019-07-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r13271>

RIGHT:

京都大学	博士（工学）	氏名	橋川 祥史
論文題目	Synthesis of Endohedral Fullerenes and Dynamic Behavior of Encapsulated Water Molecules (内包フラーレンの合成と内包水分子の動的挙動)		
<p>本論文は、水単分子を包摂したさまざまなフラーレン誘導体を合成し、骨格変換のおよぼす内包水分子の動的挙動への影響についてまとめたものであり、序論を含む 6 つの章からなっている。</p> <p>序論では、フラーレンにおける 4 つの構造修飾法について述べ、骨格上の炭素原子がヘテロ原子に置き換わったヘテロフラーレンについて、その発見の経緯および合成法について具体例を挙げながら示した。また、理論化学計算に基づき、ヘテロ原子の置換位置に応じて電子構造を自在に制御できることを示した。さらに、フラーレンに内包された小分子は、単一分子であるがゆえのバルクでは観測し得ない特異な性質を示すことを述べ、フラーレンの内部空間が未だ解明されていない単一分子の性質を研究する上で極めて有望であることを示した。一方、ヘテロフラーレンの内部空間への小分子の導入については例が非常に限られており、ヘテロ原子との相互作用を解明する上で格好の分子システムであることを示した。最後に、小分子を内包したヘテロフラーレンの合成化学的アプローチを示すとともに、本研究の概要を示した。</p> <p>第 1 章では、11 員環の開口部をもつアザフラーレン C₅₉N 前駆体への小分子の導入を検討した。本開口体の開口部は非常に小さいことが知られており、開口部の拡大が必要であった。検討の結果、N-オキシドを用いた求核的酸化反応により、開口部にビスヘミケタール構造をもつ 12 員環開口体へと変換されることを明らかにした。理論化学計算を用いた検証により、開口部上への求核的酸化反応における位置選択性について議論し、単結晶 X 線構造解析によりその構造を明らかにした。また、この開口体は粉末の加熱または溶液中脱水剤存在下において加熱することにより、開口部からの水分子の脱離を伴い 15 員環開口体へと容易に変換されることがわかり、高圧下水素ガスと接触させることにより、水素分子の包摂が可能であることを示した。さらに、水素分子内包体は、ホスフィンを用いたカルボニルカップリング反応により、水素分子内包 C₅₉N 前駆体へと変換できることを見出した。</p> <p>第 2 章では、第 1 章で得られた知見を元に、水素分子を内包した C₅₉N 前駆体を用いて、C₆₀ から 6 ステップで水素分子内包 C₅₉N の二量体を合成した。本手法を水分子へと適用したところ、水分子の内包は全く起こらず、拡大された 15 員環開口部は水分子を内包するには十分でないことが明らかとなった。そこで、水分子内包 C₆₀ を用いた別法により、C₆₀ から 9 ステップで水分子を内包した C₅₉N の二量体を合成した。興味深いことに、Buckyprep カラムを用いた HPLC 分析により、水素分子内包体は空の C₅₉N と同じ溶出時間を示したのに対し、水分子内包体は溶出時間が長くなることがわかり、内包分子とケージとの相互作用の存在を示唆する結果が得られた。そこで、内包された水素分子および水分子と C₅₉N 骨格との相互作用および動的挙動を ¹H NMR 緩和時間測定により検証した。その結果、水素分子と C₅₉N 骨格には核磁気相互作用が存在することにより、双極子-双極子緩和が優位となり、水分子と C₅₉N 骨格との間には静電相互作用が存在することにより、スピナー回転緩和が主要な緩和の機構となることを明ら</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	橋川 祥史
<p>かにした．また，この静電相互作用がフラーレンの外部骨格の反応性にまで影響を及ぼすことを見出し，理論化学計算を用いた相互作用の評価を行なった．</p> <p>第3章では，水素および水分子を内包した $C_{59}N$ 二量体を酸化することにより，カチオン種 $C_{59}N^+$ を発生させる手法を見出し，$C_{59}N^+$ が溶液中で安定に存在することを示した．また，このカチオン種を加溶媒分解することにより，対応するアルコキシ $C_{59}N$ へと容易に誘導できることを示した．1H NMR 測定の結果，$C_{59}N^+$ に内包された小分子に対応するシグナルは，C_{60} に内包されたものとほぼ同一の化学シフトを示すことがわかり，C_{60} と等電子構造をもつ $C_{59}N^+$ 内部の遮蔽環境が C_{60} のものと類似したものであることを実証した．さらに，NMR 緩和時間を用いた内包小分子の動的挙動について検討した結果，水分子内包体において極めて強い静電相互作用が存在することにより，内包水分子の回転運動が著しく抑制されていることを明らかにした．</p> <p>第4章では，水分子を内包した C_{60} の骨格上にヘテロ原子を導入することにより，内包水分子の動的挙動に与える影響を検討した．水分子内包 C_{60} の誘導体化の例は極めて限られており，本章では新たに6種類の化合物の合成に成功した．そのうち $H_2O@C_{60}$ の骨格上に炭素・窒素・酸素をもつ $H_2O@C_{60}CPh_2$, $H_2O@C_{60}NR$, $H_2O@C_{60}O$, $H_2O@C_{60}O_2$ の4種類を解析に用いた．分極結合導入の効果は，それぞれの 1H NMR 緩和時間に基づく内包水分子の動的挙動を指標に評価した．その結果，ヘテロ原子－炭素原子間の分極の程度に応じて，緩和時間が長くなること，すなわち回転運動が抑制されることを見出した．理論化学計算の結果，着目している結合における炭素原子の電子密度が変化することが示唆され，回転運動の抑制は，この電子密度の変化を鋭敏に捉えたものであることがわかった．また，電子密度と緩和時間との間に正の相関が得られたことから，Pauling が示した電気陰性度との相関が検証された．</p> <p>第5章では，Pd 触媒を用いた新たなフラーレン骨格変換反応を見出した．この反応機構について理論化学計算を用いて詳細に検討した結果，反応の律速段階は，骨格上でパラダサイクルを形成する際の6員環遷移状態を経由する過程であり，この遷移状態に関与する塩基の選択により，活性化エネルギーを低下させることが可能であることが示された．また，電子構造を適切に制御した基質を用いることで，位置選択的に π 縮環構造を導入できることを示した．本手法は水分子内包体へ適用することも可能であり，内包水分子の磁気遮蔽効果について議論するとともに，その固体構造を明らかにした．その結果，内包された水分子は，開口部上の二重結合および骨格上のナフタレン縮環部位の静電ポテンシャルに基づく要請により，OH 結合を開口部上の二重結合に向けた配向を取りうることが明らかとなった．</p> <p>以上のように，本研究では，内包フラーレン誘導体の合成と内部に包摂された水分子の動的挙動の解明に取り組んだ．その結果，フラーレン骨格の外部修飾が骨格内部の水分子の動的挙動に摂動を与えることを 1H NMR 緩和時間の観点から明らかにした．本研究で得られた成果は，分子科学研究分野における単一分子物性解明に関する重要な知見を与えるだけでなく，フラーレンを分子セルとして用いる新たな単分子分光法を提供するものである．</p>			

本論文は、水素分子および水分子を内包したフラーレン誘導体の合成手法を確立し、内包された小分子とフラーレン骨格との相互作用について明らかにしたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 11 員環の開口部をもつ $C_{59}N$ 前駆体への小分子導入が検討された。その結果、求核的酸化反応により得られる 15 員環開口体には、水素分子の包摂が可能であり、水素分子を内部に保持したままその開口部を閉環可能であることが明らかにされた。
2. 水素分子を内包した $C_{59}N$ 前駆体を用いて、水素分子内包 $C_{59}N$ の二量体を合成した。また、別法により水分子を内包した $C_{59}N$ の二量体の合成にも成功した。内包された水素分子および水分子と $C_{59}N$ 骨格との相互作用および動的挙動が 1H NMR 緩和時間測定により明らかにされ、この相互作用がフラーレン骨格の外側の反応性に影響を及ぼすことが示された。
3. $C_{59}N$ 二量体を用いて安定なカチオン種 $C_{59}N^+$ を発生させる手法が見出され、加溶媒分解により対応するアルコキシ $C_{59}N$ を簡便に合成できることが明らかにされた。また、この手法を水素および水分子内包体に適用することで、小分子内包 $C_{59}N^+$ を発生させ、内包小分子の動的挙動が 1H NMR 測定により評価された。その結果、水分子内包体において極めて強い静電相互作用が存在することが明らかにされ、それにより水分子の回転運動が著しく抑制されることが示された。
4. 水分子内包 C_{60} の骨格上にヘテロ原子を導入することにより、内包水分子の動的挙動に与える影響が検討された。その結果、その動的挙動は、ヘテロ原子－炭素原子間の分極の程度に鋭敏に反映することが示された。また、着目している炭素原子上の電子密度と内包水分子の緩和時間との間に正の相関があることが明らかにされ、Pauling が示した電気陰性度との相関を評価した。
5. Pd 触媒を用いた新たなフラーレン骨格変換反応が見出され、その反応機構について理論化学計算を用いて詳細に検討された。また、電子構造を適切に制御した基質を用いることで、位置選択的に π 縮環構造を導入できることが示された。さらに、本手法を用いて水分子内包体の合成が行なわれ、その磁気遮蔽効果および固体構造が明らかにされた。

以上のように、本論文は、内包フラーレン誘導体の合成と内部に包摂された水分子の動的挙動の解明に取り組んだものであり、本研究で得られた成果は分子科学研究分野における単一分子物性解明に関する重要な知見を提供するだけでなく、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和元年 6 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行なった結果、合格と認めた。